

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-044085

(43)Date of publication of application : 20.04.1978

(51)Int.Cl. B01D 15/08  
// G01N 31/08

(21)Application number : 51-118558

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 04.10.1976

(72)Inventor : TSUKADA KATSUO

## (54) LIQUID CHROMATOGRAPH

## (57)Abstract:

PURPOSE: To accurately regulate mixing ratio of mixed moving phase, by utilizing stably flowing exhaust liquid of mixed moving phase, discharged from the detector and sending two kinds of moving phase into mixing room a alternately.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭53—44085

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 D 15/08 //  
G 01 N 31/08

識別記号  
1 1 6

⑥日本分類  
113 F 21

庁内整理番号  
7621—23

④公開 昭和53年(1978)4月20日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭液体クロマトグラフ

①特 願 昭51—118558  
②出 願 昭51(1976)10月4日  
⑦発明者 塚田勝男  
勝田市市毛882番地 株式会社

日立製作所那珂工場内  
⑦出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号  
⑧代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 液体クロマトグラフ

特許請求の範囲

1. 複数の移動相の混合割合が時間とともに変化するよう<sup>ニ</sup>に混合する混合器と、この混合器よりの混合移動相を移送するためのピストン式送液ポンプと、上記混合移動相の流れに導入した被検試料の成分を分離するカラムと、このカラムから流出する上記試料成分を検出する検出器とを備えた液体クロマトグラフにおいて、上記検出器の出口流路に設けた流路切換弁と、この流路切換弁の排出管とは別に設けられており、上記混合室とを連通し上記移動相のいずれかを収容した保持管と、上記流路切換弁の流路を上記排出管又は上記保持管に交互に連通させる時間を設定するプログラマとを備え、上記複数の移動相の混合割合が上記プログラマの設定値に応じて定められることを特徴とする液体クロマトグラフ。

2. 特許請求の範囲第1項において、上記流路切

換弁をT字形連通路を有する回転軸を備えた流路切換弁とし、この流路切換弁を上記検出器の出口管、上記排液管および上記保持管に接続連通したことを特徴とする液体クロマトグラフ。

発明の詳細な説明

本発明は液体クロマトグラフに係り、特に、任意の移動相組成変化を行わせることができる液体クロマトグラフに関する。

異種の溶離液を任意の割合に混合して移動相の組成を変化させながら分析するいわゆるグラジエント方式が行なわれているが、そのための液体クロマトグラフは次のような構成をもっている。

第1図は従来の液体クロマトグラフのブロック図である。この例は移動相を流すために往復動ピストン式送液ポンプが用いられている場合のものである。移動相溜1には移動相Aが、移動相溜2には移動相Bが入れられており、それぞれ弁5、6を介して混合室7へ導びかれる。混合組成の移動相は往復動ピストン式送液ポンプ8で吸入、吐出され、次の脈流平滑器9で定常な流れとなる。

この移動相は試料注入装置 10 を通りカラム 11 に導かれ、カラム流出後は検出器 12 を通つて捨てられる。

移動相の組成を変化させるには、上記弁 5, 6 を交互に開閉し、その開閉時間を図に示されていないプログラムによつて制御することによつて任意の組成をもつ移動相が得られる。上記プログラムには分析に好適な移動相組成が予め設定されているのである。

しかるにこの方法には次のような問題点がある。即ち、送液ポンプ 8 は吸入・吐出を交互に繰返すために間歇的な脈流送液である。したがつて、弁 5, 6 の開時間に正しく比例して移動相 A, B が混合室 7 に導びかれるとは限らず、その組成精度は低いものとなる。このことを図によつて説明する。

第 2 図は第 1 図の液体クロマトグラフにおける送液ポンプの動作と弁動作の対応関係を示す線図であり、横軸は時間を表わしている。図の上部には送液量のパターンであり、下部は弁 5, 6 の開

時間を示すものである。例えば右端の弁 5 の開時間には送液ポンプは吐出の状態にあるので全く吸入は行なわれないという場合が生ずる。これは極端な例であるが、多かれ少なかれこのような状態が起るので、各弁の開時間と各移動相の吸入量の比例性が低いことは明白である。

本発明の目的は、混合移動相の混合割合を正確にかつ簡単に制御し得る液体クロマトグラフを提供するにある。

本発明の要点は、検出器より排出される混合移動相排液が極めて安定な流れであることに着目し、この排液量を利用して 2 種の移動相を交互に混合室に送り込むようにしたことである。

第 3 図は本発明の一実施例である液体クロマトグラフのブロック図である。検出器出口流路には流路切換弁 13 が取付けられており、切換弁 13 の一方向には比較的大口径の長い管より成る保持管 14 が取付けられている。この保持管 14 の他端は開閉弁 15 を介して移動相 2 に接続し、また、開閉弁 16 を介して混合室 7 に接続している。

混合室 7 は大気圧になつている移動相 1 と連絡すると共に送液ポンプ 8 に接続している。上記流路切換弁 13 は例えば T 字形通路をもつ回転軸を備えており、その回転軸を収納する固定筒の通路には検出器の出口通路と排液管 17 および保持管 14 の 3 つが接続されたものである。

このような構成の液体クロマトグラフで混合移動相を作成する順序を述べると、まず、切換弁 13 を保持管 14 と排液管 17 を連通させる状態にして開閉弁 16 を閉じ開閉弁 15 を開ける。このようにすれば移動相 2 中の移動相 4 が保持管 14 内を満すことになる。次に、開閉弁 15 を閉じ開閉弁 16 を開くと共に切換弁 13 を検出器 12 と保持管 14 が連通される状態にすれば、保持管 14 内の移動相 4 が検出器 12 より流出液量で押された量だけ混合室 7 内に入る。予め設定された時間だけこのような状態にして移動相 4 を混合室に取り入れた後、流路切換弁 13 の流路を検出器 12 と排液管 17 とが連通するように切換えれば、移動相 3 が混合室 7 内に流入して移動相

4 と混合し送液ポンプ 8 に吸引される。上記流路切換弁 13 がこの状態にあるときは排液管 17 より排出される液量と同量の移動相 3 が混合室 7 に取り入れられることになる。次に、流路切換弁 13 を再び検出器 12 と保持管 14 を連通状態に切換えれば、検出器 12 が排出する流量だけの移動相 4 が保持管 14 より押し出されて混合室 7 に送られることになる。したがつて、流路切換弁 13 が此の状態にある時間と移動相 4 の送液量は比例することになる。

上記で判る様に、移動相 3, 4 の混合比は流路切換弁 13 の 2 つの状態設定時間に比例することになるが、それぞれの送液量は検出器 12 から排出する混合移動相量が極めて安定な流れとなつていたので設定時間に比例して高精度であることになる。したがつて、上記流路切換弁 13 の 2 つの状態設定時間を予め設定したプログラム 18 に依つて作動させれば任意高精度の混合比にある混合移動相を使用して分析することが可能となる。

第 4 図は第 3 図の実施例の装置によつて得られ

た混合移動相の組成を示す線図で、横軸は時間を示している。この図において、線bの長さは流路切換弁13が保持管14に連通していた時間に比例し、線aの長さは流路切換弁13が排液管17に連通していた時間に比例するものである。このような移動相の組成曲線は予め設定したプログラムによつて任意に実現することができるが、それを達成するには流路切換弁13の切換時間を上記混合移動相の組成曲線に従つて設定すれば良い。

以上本実施例は送液ポンプの往復動に関係なく、検出器より定常流となつて排出される排液量に比例した組成の混合移動相を任意に精度良く得られるという効果がある。

なお、上記実施例で注意しなければならないことは、保持管14の容量についてである。その容量は少くとも1回の分析に必要とする移動相4の容積以上であることが要件であり、普通はその十倍以上の容積を持たせてある。

本発明の効果は、比較的簡単な装置によつて正確な混合割合の混合移動相が任意に得られること

である。

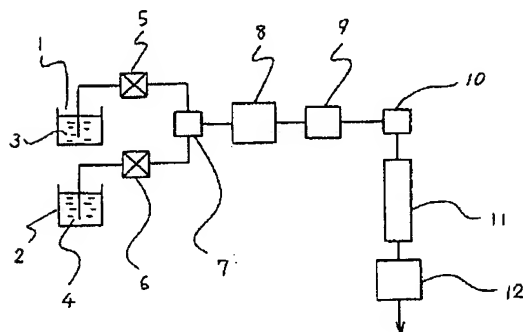
図面の簡単な説明

第1図は従来の液体クロマトグラフのブロック図、第2図は第1図の液体クロマトグラフの送液ポンプ動作と弁動作の対応関係を示す線図、第3図は本発明の一実施例である液体クロマトグラフのブロック図、第4図は第3図の実施例の装置によつて得られた混合移動相の組成を示す線図である。

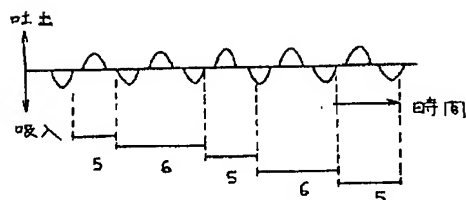
#### 符 号 の 説 明

1, 2	移動相溜
3, 4	移動相
7	混合室
8	送液ポンプ
12	検出器
13	流路切換弁
14	保持管
15, 16	開閉弁
17	排液管
18	プログラマ

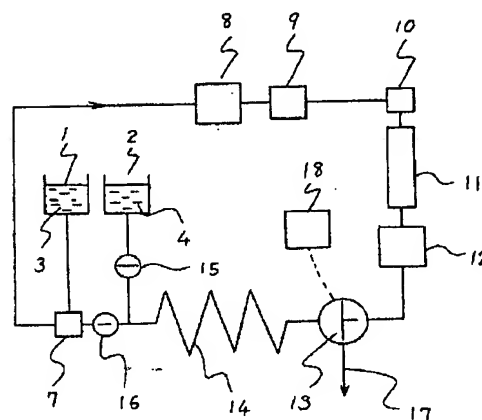
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

